



265563

Memoria Descriptiva

para

una patente de INVENCION, por 20 años,

a favor de

la r.s. Inventa A.G. für Forschung und Patent-
verwertung

-sociedad suiza-

residente en

zürich - Suiza -

Talacker, 16,

por:

"Procedimiento para la obtención de ciclohexanol".

Prioridad: Sol.pte. Suiza No. 2696/60 del día 10 Marzo 1960.

Inventores: (Alfred Flam; suizo.
(Kurt Kahr; - alemán,



1961

265563

5 Como es conocido, puede transformarse ciclohexeno en ciclohexanol por hidratación en presencia de ácidos minerales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, en forma libre o aplicados sobre soportes de gran superficie, como catalizadores, en presencia de agua. También se propuso ya anteriormente el efectuar la hidratación de olefinas de cadena par con 2 - 4 átomos de C en la cadena para transformarlas en alcoholes primarios y secundarios en intercambiadores de iones fuertemente ácidos. También fueron utilizadas resinas intercambiadoras de cationes en la hidratación de iso-olefinas, formándose en 10 ello los correspondientes alcoholes terciarios.

15 Se ha hallado ahora que puede obtenerse ciclohexanol en excelente rendimiento, cuando se hidrata ciclohexeno junto con agua y pequeñas cantidades de emulsionadores en intercambiadores de cationes fuertemente ácidos a temperaturas superiores a 100° C y presión elevada.

20 La ventaja de este procedimiento frente a los hasta ahora conocidos es que la participación de productos secundarios de punto de ebullición más alto en la mezcla de reacción es extremadamente reducida. Por ello es posible obtener un rendimiento de ciclohexanol prácticamente cuantitativo.

25 La ejecución de la hidratación del ciclohexeno se efectúa en fase líquida en recipientes de presión, en lo que adecuadamente se lleva a reaccionar la emulsión de ciclohexeno y agua con poco emulsionador y el intercambiador de

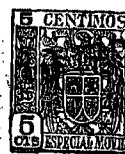


265563

iones a la temperatura de hidratación y la presión dada agi -
tando simultáneamente. La reacción puede efectuarse también
en una torre con intercambiador de iones estacionario, con -
duciéndose la emulsión de ciclohexeno y agua con el emulsio -
5 nador eventualmente en conducción de circuito por delante del
intercambiador de iones.

La hidratación del ciclohexeno se efectúa según
el procedimiento del invento en un paso no completamente, sino
que en una reacción de aproximadamente 10 % se establece un
10 equilibrio. Por eliminación del ciclohexanol formado desde
la mezcla de reacción, por repetida introducción de los com -
ponentes de reacción no transformados, puede hidratarse el ci -
clohexeno completamente para formar ciclohexanol. Es importan -
te, teniendo en cuenta la temperatura de reacción, que la hi -
15 dratación se ejecute en un sistema totalmente cerrado, para
evitar pérdidas de ciclohexeno. Desde la mezcla de reacción
puede separarse el agua mecánicamente y desde la fase orgáni -
ca el ciclohexeno no transformado puede separarse del ciclo -
hexanol por destilación. El ciclohexeno separado y el agua pue -
20 den introducirse de nuevo en la reacción. De esta manera es
posible constituir el procedimiento de modo continuo.

El agua empleada para la hidratación se introduce
venta-josamente en cantidad aproximadamente equimolecular res -
pecto al ciclohexeno. Resultan adecuados como emulsionadores
25 ante todo aquellos de naturaleza no catión-activa, como por



265563

ejemplo ácido de ricinol etoxilado, éter etilfenolgliocólico (emulsionador EIN de Farbwerke Höchst) o alcoholes de alquil-arilpeliéter (Hostapel W de la casa Röhm & Haas). Los emul -
sionadores se añaden al agua en una concentración de aproxima -
damente 0,1 a 1 %.

Son intercambiadores de cationes adecuados, por ejemplo, los intercambiadores de cationes de resina artificial sulfonados y reticulados a base de polistírol. Para ello re -
sultan adecuadas especialmente las resinas ácidas, que se en -
cuentran en el mercado, Amberlite JR-120, Dowex 50, Permutit RS, todas las cuales muestran una matriz de polistírol y gru -
pos sulfo como grupos activos. Se prefieren especialmente los intercambiadores de resina artificial resistentes al rozamien -
to y resistentes al calor.

Es necesario utilizar estos cambiadores de iones en gran exceso con la mezcla de reacción. Adecuadamente se in -
troduce el intercambiador de iones en más de la cantidad sim -
ple de volumen referida a la mezcla de reacción.

La temperatura de hidratación importa adecuada -
mente desde 105 a 130° C. Las temperaturas demasiado bajas no producen ninguna reacción o producen reacciones demasiado pe -
queñas. Las temperaturas más elevadas no son ventajosas a cau -
sa de la limitada resistencia térmica de los intercambiadores de iones.

En el procedimiento según el invento se establece



R. 1961

265563

en la reacción, según la temperatura de reacción, una sobre -
presión de hasta 5 Atm.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos
son partes de peso.

5

Ejemplo 1º.

10

En un autoclave, provisto de agitador, se ponen
en reacción 200 partes de ciclohexeno con 45 partes de agua,
a la que se agregaron 0,6 partes de ácido de ricinol etoxila-
do como emulsionador, con 400 partes de un intercambiador de
cationes activado Amberlite JR-120 con fuerte mezcla a 120° C
durante 10 horas. En esto se establece una presión de 4 at.
de sobrepresión. Después de enfriar la mezcla de reacción y
de dejarla reposar, se separa el agua precipitada y la fase
orgánica se descompone por destilación. El ciclohexeno se des-
tilla a presión normal, el ciclohexanol a presión de 30 mm Hg.
Desde la fase acuosa se obtiene anol adicional por extracción
mediante éter o cloruro de metileno. De esta manera se obtie -
nen 29,3 partes de ciclohexanol.

15

Ejemplo 2º.

20

En un autoclave, provisto de agitador, se ponen
en reacción 200 partes de ciclohexeno con 45 partes de agua, a
la que fueron agregadas 0,6 partes de ácido de ricinol etoxilado
como emulsionador, con 400 partes de intercambiador de cationes
activado Dowex 50, con fuerte mezcla, a 120° C durante 10 horas.
En esto se establece una presión de 4 at. de sobrepresión. Des -

25



265563

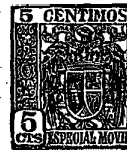
5 pués de enfriar la mezcla de reacción y de dejar reposar, se separa el agua precipitada y la fase orgánica se descompone por destilación. El ciclohexeno se destila a presión normal, el ciclohexanol a presión de 30 mm Hg. De la fase acuosa se obtiene por extracción ciclohexanol adicional. De esta manera se obtienen 31,0 partes de ciclohexanol.

Ejemplo 3.

10 En un autoclave, provisto de agitador, se ponen en reacción 200 partes de ciclohexeno con 45 partes de agua, a la que están añadidas 0,6 partes de ácido ricinol etoxilado como emulsionador, con 400 partes de intercambiador de cati-
15 nes activado Permutit RS, con enérgica mezcla, a 110° C durante 10 horas. En esto se establece una presión de 4 at. de sobre-
presión. Después de enfriar la mezcla de reacción y de dejarla reposar se separa el agua precipitada y se descompone la fase
20 orgánica por destilación. El ciclohexeno se destila a presión normal, el ciclohexanol a presión de 30 mm Hg. Desde la fase acuosa se obtiene por extracción el ciclohexanol adicional. De esta manera se obtienen 28,1 partes de ciclohexanol.

20 Ejemplo 4.

25 En un aparato representado esquemáticamente llegan ciclohexeno, agua y emulsionador a un recipiente de mezcla. La emulsión producida mediante agitación se bombea ahora a través de un recipiente 2 de reacción a presión, calentado desde el exterior (120° C) lleno con el intercambiador de iones. Des-



265563

5
pués de esto la misma se destiende en una bombona 3a de destilación de una columna 3 de destilación. Desde la cabeza de la columna se hace retornar al aceótropo, ciclohexeno-agua, (con 10 por ciento de peso de agua) que pasa a 70° C, a través del refrigerador 4, la bomba 5 y el conducto 6, hacia el recipiente 2 de reacción a presión. Del residuo del fondo, que se compone predominantemente de ciclohexanol y agua, puede obtenerse el ciclohexanol de sencilla manera extractiva o destilativa.



1961

265563

N O T A

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1ª.- Procedimiento para la obtención de ciclohexanol por hidratación en fase líquida, caracterizado porque se hidrata ciclohexeno en presencia de agua y de pequeñas cantidades de emulsionadores en intercambiadores de cationes fuertemente ácidos a temperaturas por encima de 100° C a presión aumentada.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los emulsionadores en una cantidad de 0,1 - 1 por ciento de volumen respecto al agua.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean emulsionadores no ionógenos.

15 4ª.- Procedimiento para la obtención de ciclohexanol.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

20 Se detalla e ilustra con los planos que a la misma se acompañan.

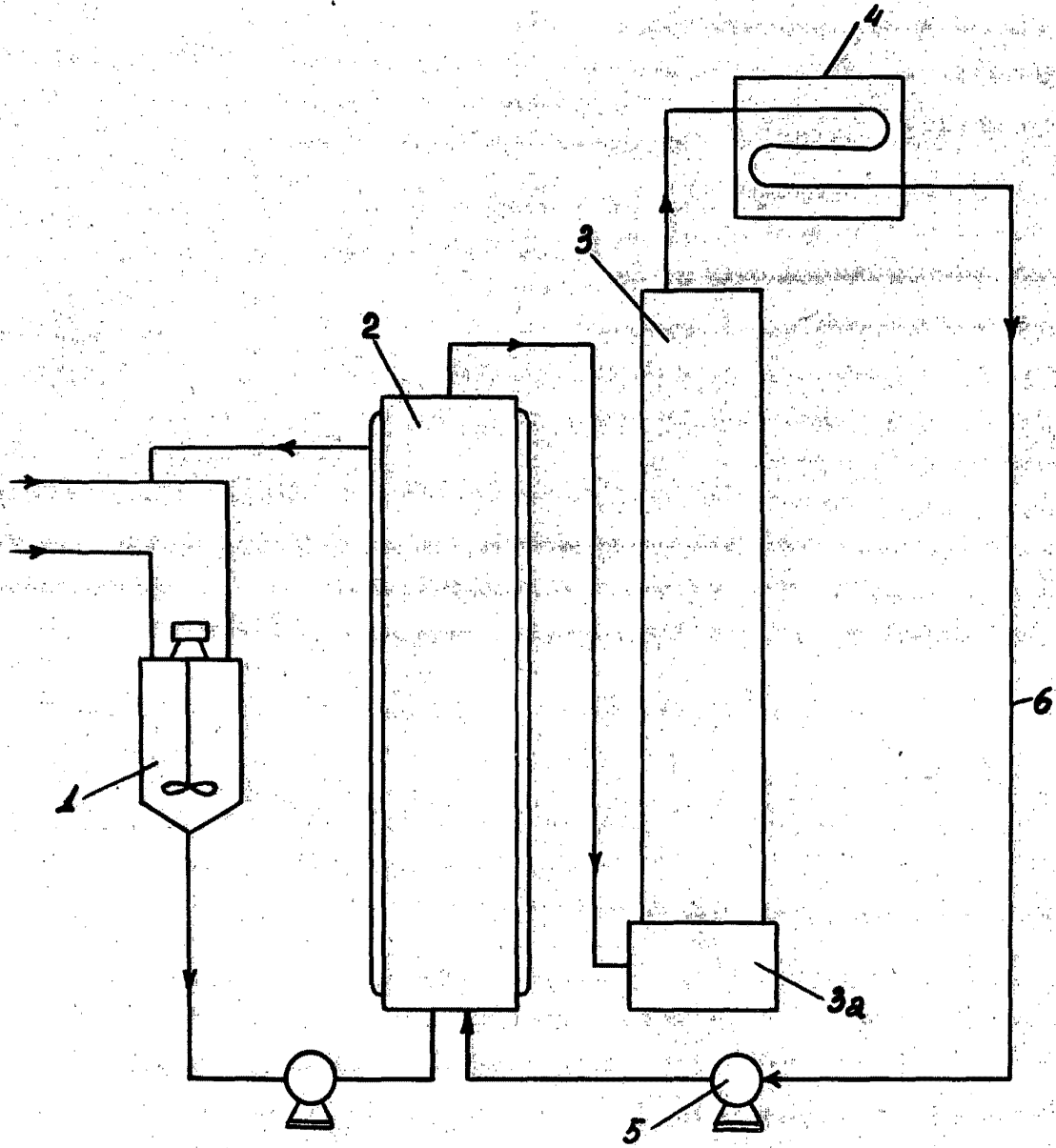
Y cuya memoria descriptiva consta de 8 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 Marzo 1961.

265563



1961



ESCALA VARIABLE

Alvarez